

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-279553

⑬ Int.Cl. ¹	識別記号	厅内整理番号	⑭ 公開 昭和61年(1986)12月10日
B 32 B 27/36		6762-4F	
B 29 C 49/22		7365-4F	
B 65 D 1/00		B-6727-3E	
// B 29 K 67/00		4F	
B 29 L 9/00		4F	審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)
22/00			

⑮ 発明の名称 ポリエスチル多層中空成形体およびその製造法

⑯ 特願 昭60-120624

⑰ 出願 昭60(1985)6月5日

⑱ 発明者 松林 徹 相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック研究所内

⑲ 発明者 酒井 幸一 相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック研究所内

⑳ 発明者 鳥屋尾 洋 相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック研究所内

㉑ 出願人 帝人株式会社 大阪市東区南本町1丁目11番地

㉒ 代理人 弁理士 前田 純博

明細書

1. 発明の名称

ポリエスチル多層中空成形体
およびその製造法

(Tg)以上、ポリエスチル(A)の結晶化温度(Tc)以下の温度範囲で軸方向及び/又は周方向に延伸吹込成形せしめる事を特徴とするポリエスチル多層中空成形体の製造法。

2. 特許請求の範囲

1. 主たる繰り返し単位がエチレンアレフタレートである熱可塑性ポリエスチル(A)と主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエスチル(B)との少なくとも二層を有する複層体よりなる中空成形体であつて、該中空成形体胴部肉薄部分が、少くとも1軸方向に配向しており、かつ光線透過率が50%以上であるポリエスチル多層中空成形体。

2. 主たる繰り返し単位がエチレンアレフタレートである熱可塑性ポリエスチル(A)と主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエスチル(B)との少なくとも二層を積層せしめた実質的に非晶の有底円筒状予備成形体をポリエスチル(B)のガラス転位温度

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリエスチル多層中空成形体及びその製造法に関する。更に詳しくは、ポリエチレンアレフタレートとポリエチレンナフタレートとを積層せしめた、ガスバリア性、耐熱変形性及び透明性の優れた、食品或いは飲料用等の容器として有利に使用し得るポリエスチル多層中空成形体及びその製造法に関する。

(従来技術)

従来より熱可塑性ポリエスチル、特にポリエチレンアレフタレート(以下PETと略す)を2軸延伸吹込成形して得られる中空成形体は、機械的強度、透明性、耐薬品性等に優れた特性を有することから、飲料用、食品用

いは化粧品用等の容器として広く使用されている。

しかしながら、かかるP E T 容器を、例えば炭酸ガスを加圧溶解せしめた炭酸飲料用容器として使用した際に保存期間が長期に及ぶと内容液中の炭酸ガスが徐々に損失し、商品価値を低める欠点を有する。

或いは、P E T 容器内に高溫度の内容物を充填せしめる如き用途の場合は、充填時に容器が収縮するといった耐熱性に関する欠点を有する。

かかる欠点を改良する方法として、ガスバリア性の更に優れた樹脂或いは耐熱性の優れた樹脂とP E T とを積層せしめた中空成形体が種々提案されているが、かかる成形体は、P E T との層間接着力が弱く剥離が生じる欠点、透明性が不良である欠点、或いはガスバリア性と耐熱性の両方の性能を改良せしめるには至らない等の欠点があり、その改良が望まれていた。

繊透過率が50%以上であるポリエスチル多層中空成形体。

2. 主たる繊り返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエスチル(A)と主たる繊り返し単位がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエスチル(B)との少なくとも二層を積層せしめた実質的に非晶の有底円筒状予備成形体をポリエスチル(B)のガラス転位温度(T_g)以上、ポリエスチル(A)の結晶化温度(T_c)以下の温度範囲で軸方向及び/又は周方向に延伸吹込膨張せしめる事を特徴とするポリエスチル多層中空成形体の製造法である。

本発明における熱可塑性ポリエスチル(A)は、ポリエチレンテレフタレートのホモポリマーを主たる対象とするが、テレフタル酸成分の一部を例えばイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカ

(発明の目的)

本発明の目的は優れたガスバリア性、耐熱変形性及び透明性を有し、層間剥離等の欠点の無いポリエスチル中空成形体を提供することにある。

(発明の構成)

本発明者は、かかる問題点に着目し、前記の如き欠点の無いポリエスチル中空体及びその製造法に関する研究の結果、特定のポリエスチルをP E T に積層せしめ、特定の条件で成形せしめた成形体であれば前記欠点を改善出来る事を見出し本発明に到達した。

即ち本発明は

1. 主たる繊り返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエスチル(A)と主たる繊り返し単位がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエスチル(B)との少なくとも二層を有する積層体よりなる中空成形体であつて、該中空成形体胴部内薄部分が、少くとも1軸方向に配向しており、かつ光

ルポン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロアレフトアル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の如き脂環族ジカルボン酸、アシビン酸、セバチン酸、アセライン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、4-メチドロキシエトキシ安息香酸、4-オキシカブロン酸等の如きオキシ酸等の他の二官能性カルボン酸の1種以上で、及び/又はエチレングリコール成分の一部を例えばトリメチレングリコール、アトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ジエチレングリコール、1,1-ジクロヘキサンジメタリール、1,4-ジクロヘキサンジメタリール、2,2-ビス(4-メチドロキシエトキシエニル)プロパン、ビス(4-メチドロキシエトキシエニル)スルホン酸等の他の多官能化合物の1種以上で置換して2wt%以下の範囲で共重合せしめたコポリマーであつても良い。

また、本発明における熱可塑性ポリエスチ

ル(B)は、ポリエチレン2,6-ナフタレート(以下PENと略す)のホモポリマーを主たる対象とするが、2,6-ナフタリンジカルボン酸成分の一部を2,7-, 1,5-, 1,6-, 1,7-その他のナフタリンジカルボン酸の異性体或いはテレフタル酸或いは前述の多官能性カルボン酸の1種以上で、及び/又はエチレングリコール成分の一部を前述の多官能性グリコールの1種以上で各々2wt%以下の大組合せしめたコポリマーであつても良い。

かかるポリエスチル樹脂(A), (B)の固有粘度(IV)は、非晶質の予備成形体(以下プリフォームと略す)を成形し得る範囲、吹込成形の際の延伸性が良好である範囲、得られた中空成形体の機械的特性等より、IV 0.5~1.2(好ましくは0.6~0.8)の範囲である。

本発明における熱可塑性ポリエスチル(A)層と(B)層との構成は、PET層とPEN層との二層以上のいかなる組合せであつても良いが、特にPET層を内層としPEN層を外層

成形法(云わゆる配向ブロー法)が好ましい。成形時の温度がポリエスチル(B)のTg(例えば110°C)よりも低いと透明性或いはガスバリア性が不良となり、ポリエスチル(A)のTg(例えば150°C)よりも高温だと肉厚の良好な中空成形体が得難い。

吹込成形の際の延伸倍率は、軸方向1~3倍、横方向1~5倍、延伸面横倍率が2~15倍、特に4~10倍の範囲が好ましい。

かくして得られる中空成形体胴部肉薄部分は少くとも1万方向に配向しており、かつ光線透過率が50%以上である。配向の割合(配向度)は、軸方向或いは周方向の屈折率と厚み方向の屈折率との差が、少くとも0.05、更には0.10以上であることが好ましい。

また光線透過率が50%よりも小さいと、内容物が見え難い等外観上の特性が劣る他、ガスバリア性の改良効果が低下する等の欠点となる。

とした二層、PET層を最内層及び最外層とし、PEN層を中心層とした三層が好ましい。熱可塑性ポリエスチル(B)層の重量割合は耐熱性・ガスバリア性効果と吹込成形性の割合から1~90wt%, 特に5~50wt%が好ましい。

本発明で非晶質の多層プリフォームを成形する方法としては、PET及びPENを各々加熱溶融せしめ、金型内に共射出成形し急冷する方法或いはパイプ状に共押出成形し急冷して得られたパイプ状横層物を一定の長さに切断し両端を所定の口部及び底部形状に加熱成形せしめる等の方法により得られる。

本発明の多層中空成形体は次いで、該プリフォームをポリエスチル(B)のTg以上、ポリエスチル(A)のTg以下の温度範囲で軸方向及び/又は周方向に延伸吹込膨張せしめて得られる。上記延伸吹込膨張せしめる成形方法としては、射出吹込成形法或いは2軸延伸吹込成形法等が例示されるが、特に2軸延伸吹込

[実施例]

以下、実施例により本発明を詳述する。なお主な物性値の測定条件は次の通りである。

(1) 固有粘度(IV)：

・クロロエノールを溶媒として35°Cで測定。

(2) 密度(ρ)：

四塩化炭素とローへブタンより作成した密度勾配管にて30°Cにて測定。

(3) 配向度(△n)：

アスペ屈折率計に偏光板を装置し、各面から切り取ったサンプルの厚み方向及び平面方向の屈折率を温度25°CでナトリウムのD線を用いて測定し、両者の値の差を計算により求めた。

(4) ガラス転位温度(Tg)：

290°Cで溶融したのち0°Cまで急冷したサンプルを示差熱量計(セイコー電子工業製DSC-20型を使用)により10°C/minの昇温速度で測定。

(5) 結晶化温度 (T_c) :

T_g の場合と同様にして、昇温速度は
6.4 °C/mm として測定。

(6) 光透通率

ボトル胴部を切り開いたサンプルを横分球式光透通率測定装置により JIS K-6714 に準じて測定した。(但しサンプル厚みは 0.25 ~ 0.35 mm)

(7) 热水充填収縮率

所定温度の热水を充填した後室温(約 20 °C)迄放冷し、ボトルの内容積を測定、下式により求めた。

$$\text{収縮率} = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100 (\%)$$

(但し V_0 : 热水充填前のボトル内容積
 V : 热水充填処理後のボトル内容積)

(8) ガス透過係数

スイス Lissay 社製 GPM-200 型ガス透過率測定機を用い、30 °C 空気で酸素ガス透過率を測定。

容積 1040 ~ 1050 ml のボトルを成形した。

得られたボトルに表-1 に示す温度の热水を充填した後室温迄放冷し、ボトルの容積収縮率を測定した。

結果を表-1 に示す。

実施例-1 ~ 3 及び比較例-1

IV 0.74, T_g 70 °C, T_c 146 °C の PET 及び IV 0.65, T_g 113 °C の PEN チップを各々 160 °C で 5 時間热風乾燥したのち、PET 用射出成形機のシリンダー設定温度 260 ~ 280 °C, PEN 用射出成形機(中間層用)のシリンダー設定温度 270 ~ 290 °C として、150 °C の冷却水で冷却してある金型内に共射出成形して、中間層の重量比率が表-1 の内・外層を PET、中間層を PEN とする三層から成るプリフォームを得た。該プリフォームは円筒状胴部の外径が 25 ~ 26 mm, 肉厚 3.5 mm, 全長 155 mm の 1 端が有底化された形状のものであり、PET 部の密度は 1.335 g/cm³, PEN 部の密度は 1.330 であつて実質的に非晶の透明な成形体であつた。

該プリフォームを表-1 に示す温度範囲で、ボトル状金型内で軸方向に延伸し、かつ圧空により横方向に膨張せしめて胴部外径 82 mm, 全高 280 mm, 胴部肉厚 250 μ ~ 360 μ, 内

表 - 1

	PEN層(中間層)重量割合(%)	吹込成形温度(℃)	熱水充填時容積収縮率(%)				
			充填温度(℃) 65	70	75	80	85
実施例-1	30	130	1以下	1以下	1	2	4
	20	130	1以下	1	2	4	7
	10	130	1以下	2	4	7	12
比較例-1	0	130	1	5	9	15	22

1) 容積収縮率が5%を超えると変形が著しくなり、商品的価値を著しく損じる。

PETボトルの実質的耐熱温度は70℃程度迄であるが、本発明のボトルは75℃以上であり、耐熱収縮性が優れている。

実施例-4～6及び比較例-2～3

実施例-1と同様に成形したブリフオームを表-2に示す吹込成形温度にて成形し、ボトルを得た。該ボトルの透明性及びガスバリア性の評価結果を表-2に示す。

表 - 2

	吹込成形温度(℃)	ボトル側部光透過率(%)	O ₂ ガス透過量cc/24hr·atm
実施例-4	120	90	0.50
	130	92	0.57
	140	90	0.65
比較例-2	100	40	1.15
3	160	偏肉が著しく成形困難	
参考例 比較例-1のボトル		9.3	1.50

表-2より明らかな如くPENのTg 113℃以上、PETのT_c 146℃以下の吹込成形温度にて成形する事により透明性及びガスバリア性の良好なボトルが得られる。

実施例-7及び比較例-4

実施例-1及び比較例-1と同様にしてPEN層重量比率が30wt%及び0wt%のポリエチレン製ボトルを成形した。次いで該ボトル内に水1000g及びクエン酸14gを充填し、ボトル内の気相部を炭酸ガス(以下CO₂と書く)で置換したのち、ポリエチレン製袋内に秤量してある直炭酸ソーダ14gをボトル内のクエン酸水溶液と直接混合しない状態でボトル口部内に挿入し、直ちに、アルミニウム製キャップで打栓した。打栓後ボトル内に挿入した直炭酸ソーダとクエン酸水溶液とが十分混り合う様ボトルを振り混ぜる事により、CO₂を発生せしめて、CO₂を加圧溶解せしめた水溶液がボトル内に充填された状態とした。該CO₂充填ボトルを所定温度に保ち、所定時間後にボトルの内容積増加量とCO₂内圧とを測定し、ボトル内液相中のCO₂濃度を求めた。測定結果を表-3に示す。

表-3より明らかな通り、CO₂内圧が3.0kg/cdG以下となる保存日数が比較例-4の

PETの場合16日目であるのに對し、本発明の実施例-7の多層ボトルは32日目であり保存寿命が約2倍となつてゐる。

表-3

	実施例-7		比較例-4	
	CO ₂ 内圧 (kg/cm ² G)	容積 (ml)	CO ₂ 内圧 (kg/cm ² G)	容積 (ml)
3日目	3.53	1093	3.37	1100
11日目	3.34	1095	3.15	1107
16日目	3.25	1096	2.98	1108
21日目	3.20	1096	2.85	1108
32日目	3.02	1096	2.60	1108
PEN層比率	30		0	

注：CO₂内圧および容積は、40℃にて所定時間保存したボトルを更に20℃で12時間保持した後に測定

なお、実施例-7のボトルは40℃で2ヶ月間保存しても層間の剥離現象は発生せず、層間接着力は良好であつた。

また実施例-7のボトル胴部の配向度は軸方向0.10、周方向0.12であつた。

特許出願人 命人株式会社
代理人 弁理士 前田純博

